



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114210302 A

(43) 申请公布日 2022.03.22

(21) 申请号 202111558384.5

C09K 17/40 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.20

(71) 申请人 四川省有色冶金研究院有限公司
地址 610000 四川省成都市金牛区人民北路一段十二号第五层、第六层、第七层

(72) 发明人 陈思竹 万宁 刘倩琛 房瑞晓
白洁 左卫涛

(74) 专利代理机构 成都嘉企源知识产权代理有限公司 51246

代理人 田甜

(51) Int. Cl.

B01J 20/16 (2006.01)

B01J 20/28 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

C09K 17/12 (2006.01)

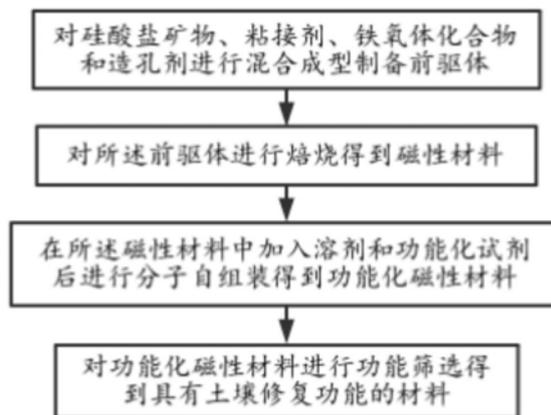
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种功能化磁性材料制备方法及土壤修复方法

(57) 摘要

本发明公开了一种功能化磁性材料制备方法及土壤修复方法,土壤修复方法包括将具有土壤修复功能的材料添加到汞超标的待修复区域的土壤中,并进行搅拌;在待修复区域进行喷水使土壤保持在含水率超过一阈值;在一时间段后,采用湿法磁选的方式将所述具有土壤修复功能的材料从土壤中分离出来。该方法采用吸附方式实现土壤修复,可加速土壤修复速度,缩短修复时间。



1. 功能化磁性材料制备方法,其特征在于,包括:
对硅酸盐矿物、粘接剂、铁氧化物化合物和造孔剂进行混合成型制备前驱体;
对所述前驱体进行焙烧得到磁性材料;
在所述磁性材料中加入溶剂和功能化试剂后进行分子自组装得到功能化磁性材料;
对功能化磁性材料进行功能筛选得到具有土壤修复功能的材料。
2. 根据权利要求1所述的功能化磁性材料制备方法,其特征在于,所述在所述磁性材料中加入溶剂和功能化试剂后进行分子自组装得到功能化磁性材料,包括:
通过酸处理或者碱处理,在磁性材料内外表面实现富羟基化;
加入水解后的硅烷偶联剂,使硅烷偶联剂产生的硅醇与磁性材料的羟基产生缩合反应,从而将有机物接枝到无机磁性材料表面,在磁性材料上生成有机分子膜。
3. 根据权利要求1所述的功能化磁性材料制备方法,其特征在于,所述磁性材料的孔隙率大于45%且小于60%,比表面积大于 $120\text{m}^2/\text{g}$ 。
4. 根据权利要求1所述的功能化磁性材料制备方法,其特征在于,所述对所述前驱体进行焙烧时的温度控制在 850°C 至 1200°C 之间,焙烧时长大于等于8小时且小于等于9小时。
5. 根据权利要求1或4所述的功能化磁性材料制备方法,其特征在于,所述对所述前驱体进行焙烧包括:
控制煅烧温度在 850°C 至 900°C 对所述前驱体进行焙烧,保持2小时至2.5小时后,将煅烧温度增至 1100°C 至 1200°C ,保持5.5小时至7小时,得到多孔的磁性材料。
6. 根据权利要求1所述的功能化磁性材料制备方法,其特征在于,所述硅酸盐矿物、粘接剂、铁氧化物化合物和造孔剂按以下重量份进行配比混合:
硅酸盐矿物20-40重量份;
粘接剂5-6重量份;
铁氧化物化合物62-75重量份;
造孔剂35至40重量份。
7. 一种土壤修复方法,包括以下步骤:
将采用权利要求1至6任一所述方法制备的具有土壤修复功能的材料添加到汞超标的待修复区域的土壤中,并进行搅拌;
在待修复区域进行喷水使土壤保持在含水率超过一阈值;
在一时间段后,采用湿法磁选的方式将所述具有土壤修复功能的材料从土壤中分离出来。
8. 根据权利要求7所述的一种土壤修复方法,其特征在于,所述将所述具有土壤修复功能的材料从土壤中分离出来,之后还包括将具有土壤修复功能的材料置于稀酸中进行解吸,将汞与材料分离。

一种功能化磁性材料制备方法及土壤修复方法

技术领域

[0001] 本发明属于土壤修复技术领域,具体地涉及一种功能化磁性材料制备方法及土壤修复方法。

背景技术

[0002] 汞是一种金属元素,俗称水银,英文名称Mercury,化学元素符号Hg。汞是闪亮的银白色重质液体,也是在常温、常压下唯一以液态形式存在的金属。常温下汞化学性质稳定,汞蒸气和汞的化合物多有剧毒。汞能溶解许多金属(如金、银等),形成汞合金(也叫汞齐)。汞在地壳中自然生成,通过火山活动、岩石风化或作为人类活动的结果,释放到环境中。

[0003] 汞是一种对环境和人体危害性较大的元素,随着经济的高速增长和城市化水平的不断提高,全国范围内土壤的汞污染问题越来越严重,尤其对农田土壤造成了严重的危害。汞污染土壤不仅对农产品安全性和质量具有较大威胁,且水环境的质量也构成了严重威胁。

[0004] 现有去除土壤中汞的方式很多,譬如申请号为201811468891.8的发明专利“修复汞污染土壤的方法”,其采用在土地中栽种芦竹的方式实现土壤的修复,采用该种方式,其以年为单位进行轮作,直到土壤达到汞含量的标准,其耗时长。

[0005] 对此,急需一种可快速实现土壤修复的材料。

发明内容

[0006] 为了解决现有土壤修复时间长缺少土壤修复材料的问题,本发明提供一种功能化磁性材料制备方法及土壤修复方法,其采用吸附方式实现土壤修复,可加速土壤修复速度,缩短修复时间。

[0007] 本发明通过以下技术方案实现:

[0008] 本发明第一方面提供一种功能化磁性材料制备方法,包括:

[0009] 对硅酸盐矿物、粘接剂、铁氧体化合物和造孔剂进行混合成型制备前驱体;

[0010] 对所述前驱体进行焙烧得到磁性材料;

[0011] 在所述磁性材料中加入溶剂和功能化试剂后进行分子自组装得到功能化磁性材料;

[0012] 对功能化磁性材料进行功能筛选得到具有土壤修复功能的材料。

[0013] 在一种可能的设计中,所述在所述磁性材料中加入溶剂和功能化试剂后进行分子自组装得到功能化磁性材料,包括:

[0014] 通过酸处理或者碱处理,在磁性材料内外表面实现富羟基化;

[0015] 加入水解后的硅烷偶联剂,使硅烷偶联剂产生的硅醇与磁性材料的羟基产生缩合反应,从而将有机物接枝到无机磁性材料表面,在磁性材料上生成有机分子膜。

[0016] 在一种可能的设计中,所述磁性材料的孔隙率大于45%且小于60%,比表面积大于 $120\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0017] 在一种可能的设计中,所述对所述前驱体进行焙烧时的温度控制在850℃至1200℃之间,焙烧时长大于等于8小时且小于等于9小时。

[0018] 在一种可能的设计中,所述对所述前驱体进行焙烧包括:

[0019] 控制煅烧温度在850℃至900℃对所述前驱体进行焙烧,保持2小时至2.5小时后,将煅烧温度增至1100℃至1200℃,保持5.5小时至7小时,得到多孔的磁性材料。

[0020] 在一种可能的设计中,所述硅酸盐矿物、粘接剂、铁氧化物化合物和造孔剂按以下重量份进行配比混合:

[0021] 硅酸盐矿物20-40重量份;

[0022] 粘接剂5-6重量份;

[0023] 铁氧化物化合物62-75重量份;

[0024] 造孔剂35至40重量份。

[0025] 本发明第二方面提供一种土壤修复方法,包括以下步骤:

[0026] 将采用第一方面及其任一种可能中的所述方法制备的具有土壤修复功能的材料添加到汞超标的待修复区域的土壤中,并进行搅拌;

[0027] 在待修复区域进行喷水使土壤保持在含水率超过一阈值;

[0028] 在一时间段后,采用湿法磁选的方式将所述具有土壤修复功能的材料从土壤中分离出来。

[0029] 在一种可能的设计中,所述将所述具有土壤修复功能的材料从土壤中分离出来,之后还包括将具有土壤修复功能的材料置于稀酸中进行解吸,将汞与材料分离。

[0030] 本发明与现有技术相比,至少具有以下优点和有益效果:

[0031] 1、本发明通过以硅酸盐矿物、粘接剂、铁氧化物化合物和造孔剂为原料,经焙烧、分子自组装等方法,制备了一种可吸附土壤中汞金属的材料,其制备方式简单可行。

[0032] 2、本发明采用材料对土壤中汞金属吸附的方法,实现土壤修复,可加速土壤修复速度,缩短修复时间。

附图说明

[0033] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0034] 图1是本发明磁性材料制备方法的流程图;

[0035] 图2是本发明土壤修复方法的流程图。

具体实施方式

[0036] 下面结合附图及具体实施例来对本发明作进一步阐述。在此需要说明的是,对于这些实施例方式的说明虽然是用于帮助理解本发明,但并不构成对本发明的限定。本文公开的特定结构和功能细节仅用于描述本发明的示例实施例。然而,可用很多备选的形式来体现本发明,并且不应当理解为本发明限制在本文阐述的实施例中。

[0037] 应当理解,对于本文中可能出现的术语“和/或”,其仅仅是一种描述关联对象的关

联关系,表示可以存在三种关系,例如,A和/或B,可以表示:单独存在A,单独存在B,同时存在A和B三种情况;对于本文中可能出现的术语“/和”,其是描述另一种关联对象关系,表示可以存在两种关系,例如,A/和B,可以表示:单独存在A,单独存在A和B两种情况;另外,对于本文中可能出现的字符“/”,一般表示前后关联对象是一种“或”关系。

[0038] 应当理解,在下面的描述中提供了特定的细节,以便于对示例实施例的完全理解。然而,本领域普通技术人员应当理解可以在没有这些特定细节的情况下实现示例实施例。例如可以在框图中示出系统,以避免用不必要的细节来使得示例不清楚。在其他实例中,可以不以非必要的细节来示出众所周知的过程、结构和技术,以避免使得示例不清楚。

[0039] 如图1所示,本发明第一方面公开了一种功能化磁性材料制备方法,包括步骤S101至步骤S104。

[0040] 步骤S101、对硅酸盐矿物、粘接剂、铁氧化物化合物和造孔剂进行混合成型制备前驱体,使得多孔磁性材料的前驱体能适于工业化生成且具有便于土壤重金属污染治理及回收的形状和尺寸。

[0041] 粘接剂可采用无机粘接剂,其粘接强度高。具体的,可采用硅酸盐类的无机粘接剂,比如经改性后的水玻璃。

[0042] 造孔剂可采用碳酸铵、碳酸氢铵等。

[0043] 硅酸盐矿物、粘接剂、铁氧化物化合物和造孔剂分别按以下重量份配置:

[0044] 硅酸盐矿物20-40重量份;

[0045] 粘接剂5-6重量份;

[0046] 铁氧化物化合物62-75重量份;

[0047] 造孔剂35至40重量份。

[0048] 步骤S102、对所述前驱体进行焙烧得到磁性材料。

[0049] 该步骤中,采用低温煅烧的方式进行焙烧,以使磁性材料的孔径均一且高比表面积可控。

[0050] 在焙烧过程中,将温度控制在850℃至1200℃之间,控制煅烧时长在8至9小时之间以获得稳定的多孔磁性材料。优选的,在该步骤中,控制煅烧温度在850℃至900℃对所述前驱体进行焙烧,保持2小时至2.5小时后,将煅烧温度增至1100℃至1200℃,保持5.5小时至7小时,得到多孔的磁性材料。采用先相对低温后相对高温的煅烧方式,相对低的煅烧温度使前驱体温度均匀,再升温至较高温度进行煅烧,可大大提高多孔磁性材料的成孔率和成孔质量,提高多孔磁性材料的稳定性能,制的孔径均匀、孔径大小适中的多孔磁性材料。

[0051] 采用上述优选步骤制的磁性材料为多孔磁性材料,该磁性材料的孔隙率大于45%且小于60%,比表面积大于120m²/g。孔径在100纳米至1500纳米,具有高比表面积,可选择性吸附土壤中的大量重金属离子,且不受碱金属或碱土金属离子的干扰。

[0052] 步骤S103、在所述磁性材料中加入溶剂和功能化试剂后进行分子自组装得到功能化磁性材料。具体的,先通过酸处理或者碱处理,在磁性材料内外表面实现富羟基化;再加入水解后的硅烷偶联剂,使硅烷偶联剂产生的硅醇与磁性材料的羟基产生缩合反应,生成氧-硅-氧键,从而将有机物接枝到无机磁性材料表面,在磁性材料上生成有机分子膜。此时的有机分子膜具有特定的官能团。

[0053] 步骤S104、对功能化磁性材料进行功能筛选得到具有土壤修复功能的材料。该步

骤中,对磁性材料自组装制备的官能团,选择性吸附重金属中的汞,使该材料具备汞的吸附功能。

[0054] 采用上述方法制备的具有土壤修复功能的材料,在实验室采用静态吸附和动态吸附测试材料的吸附容量、解吸性能,一公斤的材料最高可吸附高达0.12公斤的汞,且解吸性能良好。即采用上述方法制备的具有土壤修复功能的材料,其可选择性吸附土壤中的汞,应用简单且可重复利用,降低了处理成本。

[0055] 如图2所示,本发明第二方面公开了一种土壤修复方法,包括步骤S201至步骤S204。

[0056] 步骤S201、将采用第一方面及其任一种可能中所述方法制备的具有土壤修复功能的材料添加到汞超标的待修复区域的土壤中,并进行搅拌,使材料与土壤充分混合。

[0057] 具体的,该步骤中,具有土壤修复功能的材料的添加量根据待修复区域的土壤的测定情况而定。将待修复区域的土壤与具有土壤修复功能的材料采用搅拌机中的形式搅拌均匀并分散的污染场地,或者将具有土壤修复功能的材料均匀撒在待修复区域中,采用耕地机多次翻作。

[0058] 步骤S202、在待修复区域进行喷水使土壤保持在含水率超过一阈值。在该步骤中,可采用定时喷水的方式确保待修复区域的含水率。该含水率控制在在70%至75%为最佳,以提高材料对汞的吸附速度。

[0059] 步骤S203、在一时间段T后,采用湿法磁选的方式将所述具有土壤修复功能的材料从土壤中分离出来,使汞污染的土壤变成汞含量符合标准的土壤。此处的时间段T,根据土壤中汞含量和材料使用量决定。汞含量越高,时间段T越长;反之,时间段T越短。材料使用量越多,时间段T越短,反之,时间段T越长,但并不是材料越多越好,材料越多,费用越高,且后续的分选成本也高。

[0060] 步骤S204、将具有土壤修复功能的材料置于稀酸中进行解吸,将汞与材料分离,使具有土壤修复功能的材料可以多次复用,还可回收解吸液中的汞,实现功能材料与重金属综合回收利用。

[0061] 采用上述方法,可将现有采用植物法的几年时间缩短至2至3个月,可大大缩短土壤修复时间。

[0062] 以上实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换。而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明实施例技术方案的精神和范围。

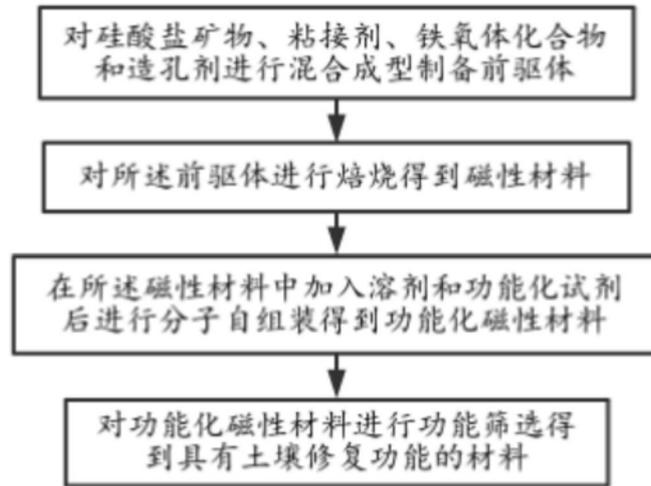


图1

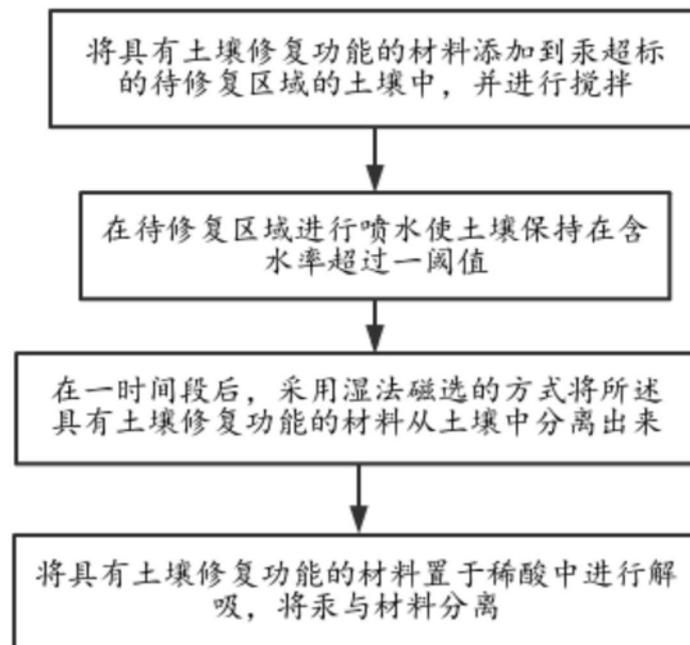


图2